

SÉRIE A, N° 242

N° D'ORDRE

867.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Henri-Pierre BAYRAC,

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Lille,
Pharmacien-major de l'Armée.

-
- 1^{re} THÈSE. — SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION
DES PARAQUINONES AU MOYEN DES INDOPHÉNOLS.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 décembre 1895, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL,

LIPPMANN,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1895

A, n° 242
D'ORDRE
867.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Henri-Pierre BAYRAC,

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Lille,
Pharmacien-major de l'Armée.

1^{re} THÈSE. — SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION
DES PARAQUINONES AU MOYEN DES INDOPHÉNOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2^e décembre 1895, devant la Commission d'Examen.



MM. TROOST, *Président*.
FRIEDEL,
LIPPMANN,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
Professeurs adjoints.....	JOLY.....	Chimie.
	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

A

MONSIEUR MARTY,

PHARMACIEN, INSPECTEUR DE L'ARMÉE,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.

Hommage de respectueux dévouement.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE

DE

PRÉPARATION DES PARAQUINONES

AU MOYEN

DES INDOPHÉNOLS.

INTRODUCTION.

C'est en 1881 que MM. H. Kœchlin et Witt découvrirent les indophénols. Ils exposèrent la préparation de ces nouvelles matières colorantes bleues dans un brevet en date du 19 mars 1881 (n° 141843).

« Cette invention, disent-ils, concerne l'application et l'utilisation des réactions qui ont lieu lorsqu'on met en présence les dérivés nitrosés des amines tertiaires aromatiques ou les corps récemment décrits sous le nom de *chloroquinonimides* avec les sels alcalins ou ammoniacaux des phénols, tels que le phénol (C^6H^6O), les naphthols ($C^{10}H^8O$), la résorcine, l'orcine, ou leurs dérivés ou isomères ou homologues.

» La réaction se produit quand on additionne le mélange ci-dessus d'un réducteur quelconque, tel que la poudre de zinc, le protoxyde d'étain, la glucose, etc.

» Les mêmes matières colorantes se forment en allant du violet au bleu, et leur formation est plus nette et plus complète lorsqu'on traite un mélange alcalin, neutre ou acidulé d'un phénol quelconque, notamment de ceux mentionnés ci-dessus et d'une paramide dérivée quelconque.

telle que la paraphénylènediamine, la paramidodiméthylaniline, le paramidophénol ou leurs dérivés ou homologues, par un oxydant quelconque, chromates, ferrocyanures, hypochlorites métalliques.

» La plupart des matières colorantes obtenues sont bleues ou violettes. »

A ce brevet, MM. Kœchlin et Witt firent quelques additions, ils prirent le certificat suivant en date du 10 novembre 1881.

« Dans notre brevet nous avons décrit les différentes méthodes d'obtention de certaines nouvelles matières colorantes, auxquelles nous avons donné le nom d'*indophénols*.

» Nous avons trouvé depuis que ces mêmes matières colorantes peuvent être préparées d'après les méthodes suivantes :

» 1° Par la réaction des corps nitrosés ou des chloroquinonimides et notamment de la nitrosodiméthylaniline ou ses homologues sur les phénols, sans aucune addition d'alcali ou d'un corps réducteur, sans ou avec addition d'alcali ou d'un corps réducteur, sans ou avec addition d'un dissolvant tel que l'alcool ou autre;

» 2° Par l'oxydation d'un mélange d'une amine primaire telle que, par exemple, la diméthylaniline ou ses homologues avec un phénol paramidé en solution aqueuse, acide, neutre ou basique. »

Ce brevet, vendu à la maison Durand et Huguenin de Bâle, avait surtout pour but de préparer industriellement les indophénols du phénol ordinaire et du naphthol α .

Ces matières colorantes étaient préparées et vendues à la teinture sous forme de pâtes ou de poudres d'une pureté relative, mais suffisante cependant pour l'industrie.

Aujourd'hui la fabrication se borne à la production d'un bleu de naphthol α .

Peu de chimistes se sont occupés de ces matières colo-

rantes. Richard Möhlau est à peu près le seul qui en ait entrepris l'étude au point de vue purement chimique. Il s'est borné du reste à la préparation des deux indophénols industriels qu'il a obtenus cristallisés et dont il a établi d'une façon définitive la constitution.

Je résumerai plus loin les travaux de ce chimiste.

Les indophénols des phénols, autres que le phénol ordinaire et l' α -naphтол, n'ayant jamais été préparés, j'ai essayé d'obtenir certains de ces corps.

Je me suis d'abord adressé au thymol.

J'ai obtenu l'indothymol en très beaux cristaux.

L'étude de cet indophénol m'a conduit à un résultat intéressant : l'acide sulfurique moyennement concentré le décompose, en effet, rapidement en thymoquinone et sulfate de paraamidodiméthylaniline (¹).

Cette réaction m'ayant permis de préparer très facilement la thymoquinone pure, j'ai eu l'idée de l'appliquer à la préparation d'autres quinones, en partant des indophénols des différents phénols ortho ou méta.

La réaction, si elle était générale, devait me donner de nouvelles quinones.

Tels sont les faits qui m'ont amené à entreprendre le travail que je vais exposer.

Je divise ce travail en trois Parties.

Dans la première Partie, je m'occupe de la synthèse des phénols que j'ai employés.

La préparation de ces corps est longue et délicate : j'ai dû l'étudier avec beaucoup de soins.

Certains phénols qui m'étaient nécessaires n'étant point connus, j'ai dû faire de nombreuses recherches pour les avoir.

Les phénols obtenus, je les ai transformés en indophénols. Je m'occupe de cette opération dans la deuxième

(¹) *Bull. Soc. chim.*, p. 97; 1892.

Partie. J'étudie aussi la constitution des indophénols et je décris plusieurs de ces matières colorantes.

Enfin, dans le troisième Chapitre, j'expose une méthode générale de préparation des paraquinones au moyen des indophénols, qui m'a donné des quinones inconnues jusqu'ici, et m'a permis d'établir la constitution d'un phénol obtenu par Jacobsen en fondant le carvacrol avec la potasse.

Des quinones je passe aux hydroquinones correspondantes par un procédé plus simple que ceux que l'on a l'habitude d'employer.

Avant d'aborder ces différentes questions, je prie M. le Professeur Friedel d'agréer l'expression de ma profonde gratitude pour les bienveillants conseils qu'il m'a souvent prodigués.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION DES PHÉNOLS.

Les phénols étant le point de départ des différents composés que j'étudie, j'ai dû les préparer dans un état de pureté absolue.

Ceux que j'ai utilisés sont : le phénol ordinaire, l'ortho et le métacrésylols, l'orthoéthylphénol, l'orthoisopropylphénol, le métapropylphénol de Jacobsen qui n'est autre, comme je le démontrerai, que le métaisopropylphénol, le paraxylénol, le méthylparaéthylphénol α que j'ai isolé du mélange des deux phénols isomériques obtenu par Mazzara en partant du paraéthyltoluène, le méthylparapropylphénol α que j'ai préparé le premier, les méthylparaisopropylphénols (thymol et carvacrol).

Le phénol synthétique, le thymol et le carvacrol étant livrés aujourd'hui très purs par l'industrie, je ne les ai pas préparés. J'ai obtenu : 1° l'ortho et le métacrésylols, l'orthoéthylphénol et le paraxylénol par diazotation des amines correspondantes; 2° l'orthoisopropylphénol, les méthylparaéthylphénols, le méthylparapropylphénol α , par fusion des sels sulfoconjugués potassiques du cumène, du paraéthyltoluène, du paracymène normal avec la potasse; 3° le métaisopropylphénol (phénol de Jacobsen) par fusion du carvacrol avec la potasse.

En résumé, j'ai utilisé, pour ces synthèses de phénols, les procédés généraux connus. Ces procédés, j'ai pu m'en convaincre au début de mes recherches, ne sont pas sans présenter quelques difficultés; et cependant tous les chimistes qui se sont occupés de ces synthèses sont excessivement sobres de détails. Aussi, si l'on n'a pas une très grande expérience de ces sortes d'opérations, on arrive rarement au but que l'on se propose d'atteindre. Je crois venir en aide aux chimistes qui voudraient préparer synthétiquement des phénols, en exposant avec détail dans ce Chapitre les faits qu'il m'a été donné d'observer.

Que l'on ait pour but d'obtenir un phénol par diazotation ou par le procédé de Wurtz, il faut d'abord préparer le carbure correspondant. Puis : 1° si l'on veut suivre ce dernier procédé, on traite le carbure par l'acide sulfurique qui donne généralement deux acides sulfoconjugués isomériques qu'il faut séparer. La séparation obtenue, on fond les sels potassiques avec la potasse; 2° si l'on veut préparer le phénol par diazotation, on nitre le carbure; on obtient ainsi le plus souvent deux dérivés nitrés isomériques qu'il faut séparer. Puis on réduit ces composés pour avoir les amines correspondantes. Enfin on diazote les amines.

PRÉPARATION DES CARBURES.

Il existe, comme on le sait, deux méthodes générales : la méthode de MM. Friedel et Crafts et la méthode de Fittig.

Par la première méthode je n'ai préparé que le cumène et l'éthylbenzène. J'ai conduit l'opération comme l'indiquent MM. Béhal et Choay pour la préparation de l'éthylbenzène ⁽¹⁾. Celle-ci se fait sans aucune difficulté, mais il faut avoir soin de n'employer que la quantité de chlorure d'aluminium nécessaire (aussi peu que possible) si l'on veut avoir un bon rendement. J'ai obtenu l'éthylbenzène avec le rendement indiqué par M. Béhal, mais je n'ai eu que 68 pour 100 de cumène.

Par la méthode de Fittig, j'ai préparé le paraéthyltoluène et le cymène normal. Cette méthode a été exposée avec beaucoup de détails par son auteur ⁽²⁾. J'ai toutefois l'intention de décrire la préparation des carbures ci-dessus, car j'ai observé des faits qui peuvent être utiles aux chimistes qui voudraient obtenir ces corps.

Paraéthyltoluène. — Dans la méthode de Fittig on emploie en général comme dissolvant des bromures que l'on veut faire réagir l'un sur l'autre, l'éther anhydre. C'est ainsi que Fittig et Glinzer obtinrent pour la première fois le paraéthyltoluène par l'action du sodium sur une solution éthérée de toluène parabromé et de bromure d'éthyle ⁽³⁾. Le rendement par ce procédé étant très faible à cause de la rapidité de la réaction, Jannasch remplaça l'éther par le benzène et le bromure d'éthyle par l'iode ⁽⁴⁾. Fittig avait opéré autrefois de même pour la préparation du paraxylène.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XI, p. 208.

⁽²⁾ *Lieb. Ann. Ch.*, 1867, p. 277.

⁽³⁾ *Lieb. Ann. Ch.*, 136, p. 312.

⁽⁴⁾ *D. G. Ch.*, 7, 1513.

J'ai suivi cette modification de Jannasch. Les proportions des réactifs à employer qui m'ont paru les plus avantageuses sont les suivantes :

Parabromotoluène pur crist., fondant à 28°, 5....	36 ^{gr}
Iodure d'éthyle.....	34 ^{gr}
Sodium.....	12 ^{gr}
Benzène.....	80 ^{cc}

Voici comment j'ai conduit l'opération : on verse, dans le benzène desséché contenant déjà le sodium, le mélange de bromure et d'iodure. La réaction commence bientôt ; on s'en aperçoit à ce fait que les fragments de sodium qui surnagent le liquide tombent peu à peu dans le fond du ballon. Il n'est nullement nécessaire de refroidir en hiver, mais en été il faut plonger les ballons dans l'eau, ou mieux les refroidir de temps en temps par un courant d'air. La réaction est terminée au bout de deux heures environ. On distille jusqu'à siccité et l'on fractionne le liquide distillé en recueillant ce qui passe de 158° à 168°. Pour obtenir le carbure absolument pur, il est nécessaire de distiller ce dernier produit sur des fragments de sodium tant que ce métal *réagit à chaud*. En effet, bien qu'on ait employé beaucoup plus que la quantité théorique d'iodure d'éthyle, il reste toujours du parabromotoluène non attaqué dont il est bien difficile de se débarrasser par de simples distillations. A chaud ce corps réagit vivement sur le sodium et lui cède le brome. Il faut quelquefois distiller jusqu'à six fois sur le sodium pour détruire tout le parabromotoluène.

Le liquide ne réagissant plus, on distille de nouveau sans sodium en recueillant ce qui passe de 161° à 163° ; la plus grande quantité de carbure passe à 162°, point d'ébullition indiqué par Jannasch. 300^{gr} de toluène parabromé m'ont donné 60^{gr} de carbure pur.

Paracymène normal. — Ce carbure a été préparé pour

la première fois par Fittig, Schœffer et König en 1868, au moyen du bromure de propyle normal et du toluène parabromé ⁽¹⁾. Ces auteurs obtinrent ainsi un produit passant de 178° à 179° (température non corrigée probablement?) qu'ils crurent identique au paracymène retiré du camphre, du thymol, du carvacrol, etc.

En 1891 M. Widmann montra que le carbure obtenu par Fittig n'était pas du tout le même que le cymène du camphre, puisque ce dernier possédait le groupe isopropyle et que, après plusieurs rectifications, il passait à 183°-184° (température corrigée) ⁽²⁾.

Widmann obtint le paracymène normal en employant les proportions suivantes :

Parabromotoluène.....	100 ^{gr}
Bromure de propyle.....	90 ^{gr}
Sodium.....	41 ^{gr}
Ether anhydre.....	400 ^{cc}

J'ai suivi d'abord les indications données par ce chimiste. La réaction est très rapide; elle est terminée au bout d'une demi-heure, ainsi que l'indique Widmann. Malheureusement, le rendement que j'ai obtenu ne concorde pas avec le rendement indiqué. Je n'ai jamais eu 25^{gr} de carbure pur pour les quantités de réactifs ci-dessus, mais environ le tiers de ce chiffre. La rapidité de la réaction est une condition défectueuse pour la production des carbures par la méthode de Fittig et l'on ne peut pas l'éviter ici malgré le refroidissement. J'ai cherché un autre moyen pour obtenir de plus fortes quantités de paracymène; dans ce but j'ai remplacé le bromure de propyle par l'iodure et l'éther par le benzène; j'ai de plus opéré sur peu de produit à la fois :

(¹) *Lieb. Ann. Chem.*, 149, p. 334.

(²) *Bull. Soc. ch.*, 3^e série, t. VI, p. 444; *D. ch. G.*, 24, p. 439.

Parabromotoluène pur.....	30 ^{gr}
Iodure de propyle.....	37 ^{gr}
Sodium.....	13 ^{gr}
Benzène.....	80 ^{cc}

L'opération a été conduite absolument comme je l'ai indiqué ci-dessus pour le paraéthyltoluène. C'est surtout pour le paracymène qu'il est indispensable de distiller plusieurs fois sur le sodium, pour enlever le parabromotoluène qui s'y trouve *toujours* mélangé, car les points d'ébullition des deux corps sont très voisins (183°-184° pour le carbure, 185°, 5 pour le parabromotoluène.)

300^{gr} de parabromotoluène m'ont donné 90^{gr} de paracymène normal pur, passant à la température corrigée de 183°-184°.

PRÉPARATION DES ACIDES MONOSULFOCONJUGUÉS DES CARBURES.

On fait réagir sur le carbure le plus souvent l'acide sulfurique concentré, moins souvent un mélange d'acide concentré et d'acide de Nordhausen, ce dernier acide déterminant quelquefois la production d'acides bisulfoconjugués. Les proportions de carbure et d'acide sont variables; elles ont été déterminées par les auteurs qui se sont occupés de la préparation de cette classe de corps. En général, on effectue la dissolution du carbure dans l'acide sulfurique au bain-marie; la réaction est de durée variable et a été aussi déterminée par les chimistes. J'ai préparé l'acide ortho-sulfoconjugué du cumène, et les acides sulfoconjugués du paraéthyltoluène et du paracymène normal.

Action de l'acide sulfurique sur le cumène.

Pour le cumène, j'avais d'abord suivi le procédé de Spica, qui consiste à faire réagir sur ce carbure, pendant une heure, deux fois son poids d'un mélange d'acide sulfu-

rique pur et d'acide de Nordhausen ⁽¹⁾. Le produit de la réaction est un mélange des deux acides monosulfoconjugués ortho et para; l'acide ortho en très faible quantité par rapport au para.

Ad. Claus et J.-A. Schulte im Hof ayant annoncé ⁽²⁾ que le cumène traité au bain-marie pendant quatre jours, par deux fois et demi son poids d'acide sulfurique concentré, donnait beaucoup plus d'acide ortho que de para, j'ai abandonné le procédé de Spica et j'ai suivi les indications de ces chimistes.

Le mélange des acides sulfoconjugués obtenu a été traité par le carbonate de baryum jusqu'à saturation, puis la liqueur filtrée contenant le mélange des sels barytiques a été évaporée doucement.

Des refroidissements successifs m'ont permis de séparer le sel para, peu soluble dans l'eau, du sel ortho très soluble.

Je n'ai pu constater l'exactitude des résultats annoncés par MM. Claus et Schulte. J'ai fait une dizaine de fois l'opération, en me conformant toujours aux indications de ces auteurs et en faisant varier la quantité de cumène traité, et j'ai toujours trouvé qu'il se formait bien plus d'acide parasulfoconjugué que d'acide ortho. Une séparation incomplète de ces deux acides ne peut m'être incriminée, car quoique longue elle est relativement facile.

Le sel barytique para se présente sous forme de plaques très larges, brillantes, qui ressemblent absolument comme aspect aux écailles de poisson; au microscope, ces écailles sont constituées par des prismes.

Le sel ortho se présente à l'œil nu sous forme de masses d'aspect savonneux et, au microscope, sous forme d'ai-

⁽¹⁾ *Gazz. Chim. Ital.*, t. IX, 1879.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XLVII, p. 420.

guilles groupées. On saisit très bien le moment où le sel ortho commence à se précipiter.

100^{gr} de cumène traités d'après les indications de Claus et Schulte, ne m'ont jamais donné plus de 25^{gr} de sel barytique sulfoconjugué ortho, c'est-à-dire à peu de chose près le rendement indiqué par Spica.

Action de l'acide sulfurique sur le paraéthyltoluène.

En dissolvant ce carbure dans l'acide sulfurique et traitant la solution par le carbonate de baryum, Jacobsen obtint un sel barytique mal cristallisé, qu'il ne put étudier à cause de la faible quantité du produit dont il put disposer⁽¹⁾. Ce chimiste avait préparé le paraéthyltoluène par la méthode de Fittig, avec du parabromotoluène passant de 172° à 180°, par conséquent très impur, et avait recueilli tout ce qui passait de 150° à 160°. Il obtenait ainsi un corps presque pur, dit-il dans son Mémoire. Je crois, au contraire, que le produit de Jacobsen contenait peu de paraéthyltoluène; les caractères de son sel barytique ne répondent pas en effet à ceux des sels fournis par le carbure pur, obtenu comme je l'ai indiqué.

Mazzara, en partant du carbure bouillant à 162°, obtint, par traitement au bain-marie, du carbure avec deux fois son poids d'un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide de Nordhausen et saturation du produit acide par le carbonate de baryum, un sel qu'il ne décrit pas⁽¹⁾. Ce sel lui servit à préparer un phénol.

C'était en réalité, comme je vais le prouver, un mélange de deux sels barytiques qu'avait obtenu Mazzara, et le phénol qu'il en retira était aussi un mélange de deux phénols isomériques.

J'ai traité le paraéthyltoluène pur par deux fois et demie

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. CXL, p. 102.

son poids d'acide sulfurique concentré au bain-marie pendant quatre heures, en agitant de temps en temps. Le liquide refroidi, versé dans l'eau distillée, se dissout incomplètement; il apparaît toujours un léger trouble.

On sature par le carbonate de baryum, on filtre et l'on évapore doucement au bain-marie. On abandonne au refroidissement lent le liquide suffisamment concentré. Il se dépose un sel barytique cristallisé en plaques très larges, brillantes, micacées, qui, examinées au microscope, se montrent formées de prismes hexagonaux. Si le refroidissement est lent et la liqueur pas trop concentrée, au lieu de plaques micacées, on obtient des prismes très brillants.

En continuant l'évaporation et séparant de temps en temps les plaques qui se forment par refroidissement, on arrive à une eau-mère qui laisse déposer des masses blanches sans forme apparente.

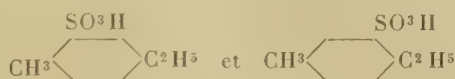
Au microscope, ces masses sont constituées par de fines aiguilles rayonnant d'un centre.

On peut, après un grand nombre de cristallisations, arriver à séparer les aiguilles très solubles dans l'eau des prismes beaucoup moins solubles. Mais pour que la séparation soit complète, il est nécessaire de sacrifier quelques dépôts intermédiaires qui se forment vers la fin et qui sont constitués par un mélange d'aiguilles et de prismes. Un moyen, très commode pour arriver à la purification du sel moins soluble, consiste à fractionner, comme je l'ai dit, les différents dépôts et à les déposer sur des gâteaux de plâtre, qui absorbent l'eau d'imbibition et en même temps le sel plus soluble.

J'appelle le sel qui apparaît le premier, lequel cristallise en plaques brillantes, le sel α et le sel qui reste dans les eaux-mères, le sel β . Ce sont les sels des deux acides sulfo-

(¹) *Gazz. Chim. Ital.*, t. X, p. 256.

conjugués isomériques du paraéthyltoluène

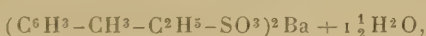


Le dosage du baryum et l'analyse de deux phénols isomères que j'ai retirés de ces sels viennent à l'appui de cette affirmation. Le sel barytique α , chauffé à 110° pendant quarante-huit heures, perd de l'eau de cristallisation.

5^{gr} de ce sel desséché sur des gâteaux de plâtre, puis entre des feuilles de papier buvard, ont perdu 0^{gr},22; à 136° , 0^{gr},316; soit pour 100^{gr}, 4^{gr},4 à 110° et 6^{gr},32 à 136° .

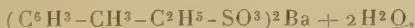
Au delà de 136° il n'y a plus de perte de poids jusqu'au moment où le sel se détruit.

En supposant au sel α la composition



la perte de 5^{gr} de sel serait 0^{gr},24, soit 4^{gr},8 pour 100.

Si on lui donne la composition



la perte éprouvée par 5^{gr} sera de 0^{gr},315, soit 6^{gr},3 pour 100.

Les résultats obtenus montrent que le sel α possède 2 molécules d'eau qu'il perd totalement à 136° , 1^{mol},5 disparaissant déjà à 110° .

Dosage du baryum.

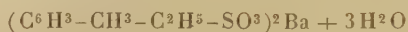
	I.	II.
Poids du sel.....	0,6325	1,024
Sulfate de baryum trouvé.....	0,258	0,417

Soit en centièmes

Trouvé.		Théorie pour la formule ($\text{C}^6\text{H}^3-\text{CH}^3-\text{C}^2\text{H}_5-\text{SO}^3$) ² Ba + 2 H ² O.
I.	II.	
40,790	40,722	40,805

Le sel barytique β est formé d'aiguilles microscopiques groupées.

Il contient 3 molécules d'eau qu'il perd à 110° ; 5^{gr} de sel desséché sur un gâteau de plâtre, et entre des feuilles de papier buvard, ont perdu à 110° , $0^{\text{gr}}, 465$ soit $9^{\text{gr}}, 3$ pour 100. La formule



exige une perte de $9^{\text{gr}}, 16$ pour 100.

$2^{\text{gr}}, 85$ de sel ont perdu, à 110° , $0^{\text{gr}}, 2619$, soit $2^{\text{gr}}, 238$ pour 100.

Les quantités théoriques seraient $0^{\text{gr}}, 2613$ et $5^{\text{gr}}, 226$ pour 3 molécules d'eau.

Dosage du baryum.

	I.	II.
Poids du sel.....	0,830	0,540
Sulfate de baryum trouvé.....	0,324	0,211

Soit en centièmes :

Trouvé.		Théorie pour la formule $(\text{C}^6\text{H}^3-\text{CH}^3-\text{C}^2\text{H}^5-\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$.
I.	II.	
39,022	39,235	39,558

Le sel α se produit en plus grande quantité que le sel β . 100^{gr} de carbure m'ont donné, en effet, 190^{gr} de sel α et 8^{gr} environ de sel β .

Action de l'acide sulfurique sur le paracymène normal.

Elle a été étudiée par Fittig ⁽¹⁾ et par Widmann ⁽²⁾. Le premier dissolvait l'hydrocarbure dans l'acide sulfu-

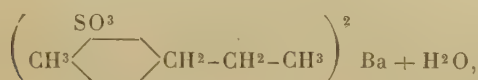
⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

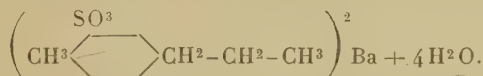
rique fumant; ce dernier dans cinq fois son poids d'acide sulfurique concentrée et au bain-marie.

J'ai suivi ce dernier procédé. La dissolution de l'hydrocarbure est très rapide. Dès qu'elle est complète on laisse refroidir, on dilue le liquide acide dans de l'eau distillée et l'on sature par le carbonate de baryum. 90^{gr} de cymène normal m'ont donné après filtration et évaporation des liqueurs à 100°, 195^{gr} d'un produit solide constitué par un mélange des deux sels monosulfoconjugués barytiques isomériques, inégalement solubles dans l'eau.

Le moins soluble, le sel α , a pour constitution



d'après Widmann. Le plus soluble, le sel β ,



Le sel α ne perd son eau entièrement qu'à 160°, le sel β devient anhydre à 100°.

J'ai séparé ces deux sels comme ceux du paraéthyltoluène. Cette séparation est toutefois plus difficile, car les produits sont moins purs.

Le sel α , une fois bien purifié et desséché sur des gâteaux de plâtre, se présente sous le même aspect que le sel α du paraéthyltoluène : plaques micacées brillantes formées de prismes hexagonaux. Je ne l'ai pas trouvé hygroscopique. Widmann, au contraire, lui reconnaît ce caractère.

Le sel β qui se forme en très petite quantité par rapport au sel α se présente tout d'abord en masses non cristallines, formées d'aiguilles microscopiques groupées. On peut, après un grand nombre d'essais l'avoir cristallisé.

PRÉPARATION DES AMINES AROMATIQUES.

On nitre d'abord le carbure et l'on obtient, en général, deux dérivés nitrés isomériques qu'il faut séparer. Les quantités respectives de carbure et d'acide nitrique à employer sont variables et sont données par les auteurs. La séparation des deux dérivés nitrés varie aussi avec le carbure. Ces opérations sont faciles; je n'en parlerai pas. Le composé nitré obtenu, on le réduit le plus souvent au moyen du fer et de l'acide acétique. Je n'ai rien à dire de spécial sur l'ortho et la métatoluidine, sur la paraxylidine, corps que j'ai trouvés très purs dans l'industrie et que je n'ai pas, par conséquent, préparés.

Mais ayant eu à préparer l'orthoéthylphénol par diazotation de l'amine correspondante, d'après le procédé indiqué par MM. Béhal et Choay (¹), j'ai éprouvé de grandes difficultés pour réduire les corps nitrés, en suivant la méthode indiquée par ces auteurs.

Cette méthode exige, en effet, une agitation continue pendant plusieurs heures : si elle est commode quand on a à sa disposition un matériel d'usine, elle est par contre très pénible avec le matériel d'un laboratoire. Je crois que le procédé suivant est plus pratique.

Réduction des corps nitrés. — Dans un ballon surmonté d'un tube de cohobation, on introduit, pour une partie du mélange nitré, d'abord 5 parties d'eau chaude puis 2 parties de fer en limaille ou en tournure et une demi-partie d'acide acétique à 40 ou 50 pour 100.

Lorsque l'attaque commence on verse dans la masse, tout d'un coup ou par portions suivant la quantité sur laquelle on opère, le corps nitré à réduire. On agite à la main pour mettre bien en contact et l'on surveille la

(¹) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XI, p. 208.

réaction car le plus souvent elle est violente et tumultueuse. Le tube de cohobation suffit pour condenser les vapeurs qui auraient des tendances à s'échapper.

Après quelques heures de chauffe au bain-marie, d'*agitation modérée et intermittente*, on neutralise à la soude caustique en excès et l'on entraîne à la vapeur d'eau l'amine contenue dans le ballon.

La liqueur de distillation doit être limpide : un louche indiquerait une réduction incomplète, la présence de corps nitré, non réduit dans l'amine. Dans ce cas, on acidule le produit distillé avec l'acide sulfurique, et l'on fait passer de nouveau dans le produit un courant de vapeur d'eau. L'acide fixe l'amine, et la vapeur d'eau entraîne le composé nitré non réduit, que l'on peut recueillir et réduire de nouveau. L'amine est ainsi obtenue pure par neutralisation de la liqueur acide.

PRÉPARATION DES PHÉNOLS PAR FUSION DES SELS SULFOCONJUGUÉS
POTASSIQUES AVEC LA POTASSE.

J'ai montré comment on préparait les acides sulfoconjugués. Ces acides étant obtenus le plus souvent sous forme de sels barytiques; on les transforme en sels potassiques au moyen du carbonate de potasse pur.

Le sel potassique desséché au bain-marie est introduit dans une capsule d'argent avec trois fois son poids de potasse. On verse un peu d'eau pour faire avec ce mélange une pâte homogène et l'on chauffe progressivement la capsule *au bain de sable*. On agite de temps en temps.

Voici les phénomènes qui se passent. L'eau s'évapore tout d'abord, puis, la température augmentant, la potasse se liquéfie et le sel potassique se sépare en grande partie de la couche liquide et la surnage. La température augmentant toujours, le sel potassique fond et ne tarde pas à se mélanger à la potasse, après une légère agitation. En ce

moment la capsule contient un liquide homogène non transparent.

Bientôt il se fait de nouveau une deuxième séparation. Le sel potassique pâteux surnage maintenant un liquide très clair.

Dès que la température atteint 300° à 310° (rarement avant 300°), on voit ce sel devenir très liquide sans toutefois se mélanger à la couche inférieure. On agite alors, le sel disparaît peu à peu et est remplacé par un liquide huileux (phénate potassique) qui surnage l'excès de potasse. Il faut, à mon avis, pousser rapidement cette dernière partie de l'opération et s'arrêter dès que tout le sel sulfoconjugué s'est transformé en huile.

Si l'on regarde attentivement, on saisit très bien cette transformation. Si l'on continue à agiter et à chauffer le liquide après la formation complète du phénol, on obtient des produits d'oxydation du phénol, qui diminuent le rendement.

Cette opération demande une heure et demie à deux heures.

On laisse refroidir la capsule. La masse solide est dissoute dans trois fois son poids d'eau distillée et la solution est traitée peu à peu par l'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction acide. Une grande partie du phénol surnage les liqueurs; on la décante. On enlève le phénol dissous par l'éther. L'évaporation de l'éther donne une nouvelle quantité de phénol que l'on ajoute à la première partie. Enfin, on rectifie le phénol.

PRÉPARATION DES PHÉNOLS PAR DIAZOTATION.

On prend :

Amine.....	1 ^{gr}
Acide sulfurique.....	3
Eau.....	10

On mélange l'amine et l'eau, puis on fait tomber peu à peu l'acide sulfurique. On laisse refroidir le liquide clair.

On a dissous, d'autre part, la quantité théorique de nitrite de sodium dans dix fois son poids d'eau ⁽¹⁾.

La solution de sulfate d'amine étant refroidie, on y fait tomber de la glace pilée.

(Dans le cours de la diazotation, on refroidit constamment les liquides. La quantité de glace à employer est de 5 parties pour 1 partie d'amine. Mais, avant de verser le nitrite de sodium, on fait tomber 1 partie tout d'un coup, les 4 autres parties peu à peu.)

Après les additions de glace, le liquide louchit, le sel d'amine devenant moins soluble, mais il n'y a pas lieu de se préoccuper de ce fait.

On fait tomber enfin dans ce liquide, que l'on refroidit constamment et par très minces filets, la solution de nitrite au moyen d'un tube à brome et en ayant soin de remuer constamment. Il ne faut pas qu'il se dégage de vapeurs nitreuses pendant le cours de cette opération. On atteindra facilement ce but en surveillant soigneusement le refroidissement des liqueurs et en ne versant pas trop rapidement le nitrite.

Le nitrite étant versé complètement, on abandonne le liquide à lui-même pendant une heure. Puis on le verse dans un ballon mis en communication avec un réfrigérant ascendant et l'on chauffe au bain de sable; il se dégage de l'azote.

Lorsque le dégagement d'azote a cessé, ce qui demande environ une demi-heure, on incline le réfrigérant et l'on continue à chauffer.

(1) Le nitrite de soude du commerce, soi-disant pur, ne l'est jamais. Il est indispensable de le titrer, si l'on veut avoir un bon rendement en phénol. Ce titrage se fait très bien par la méthode de Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chem.*, p. 629; 1891).

La vapeur d'eau entraîne le phénol, on distille tant que l'eau condensée est trouble.

Le traitement de la liqueur recueillie, surnagée, en général, par une grande partie du phénol, se fait sans difficulté, comme je l'ai indiqué ci-dessus.

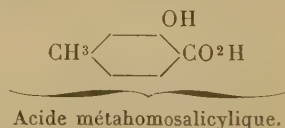
La synthèse des phénols par diazotation donne de meilleurs rendements que la méthode de Wurtz.

PRÉPARATION DES PHÉNOLS PAR FUSION D'UN PHÉNOL
AVEC LA POTASSE.

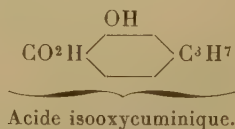
Avec les phénols, possédant à côté de l'oxhydrile un ou plusieurs groupements à chaîne ouverte, il est possible, comme l'a montré Jacobsen, de transformer une ou plusieurs chaînes en CO^2H par fusion avec la potasse ⁽¹⁾.

On obtient un acide phénol qui, en général, perd facilement CO^2 sous l'influence de la chaleur seule ou aidée de l'action d'un acide ou d'une base.

Jacobsen a montré que, d'une façon générale, c'est le groupement le plus voisin de l'oxhydrile qui s'oxyde le premier. C'est ainsi que le thymol, fondu avec la potasse, donne l'acide phénol :



tandis que le carvacrol, dans les mêmes conditions, donne l'acide :



(¹) *D. ch. G.*, t. XI, p. 573 et 1058.

Ces deux acides perdent facilement CO_2 et donnent, d'après Jacobsen : le premier, le métacrésylol; le second, le métapropylphénol. Je démontrerai, dans le cours de ce Travail, que ce dernier phénol est, en réalité, le métaisopropylphénol.

Cette fusion d'un phénol avec la potasse est une opération délicate. J'ai pu m'en convaincre au début de mes recherches, lorsque j'essayais de préparer une certaine quantité de métapropylphénol de Jacobsen. La potasse oxyde bien tout d'abord le groupement voisin de l'oxyhydrile, mais le groupement le plus éloigné est aussi atteint à un moment donné.

D'un autre côté, le premier acide phénol, une fois formé, se décompose à une température, en général, pas très éloignée de sa température de formation; et cette décomposition est facilitée par la présence d'un excès de potasse.

Une pareille opération mérite bien d'être donnée avec beaucoup de détails et cependant Jacobsen, dans ses différents Mémoires, n'en a indiqué que les grandes lignes.

C'est après m'être posé ces différentes questions que j'ai réussi à oxyder le carvacrol de la façon suivante : 100^{gr} de carvacrol sont fondus avec 500^{gr} de potasse à une température variant de 200° à 230°; il ne faut pas dépasser 230°, et il vaut mieux se rapprocher, autant que possible, de 200° (1).

On agit *constamment* pendant environ huit heures. On reconnaît la fin de la réaction à ce fait que le mélange très homogène devient de plus en plus consistant et tend à devenir presque solide. On arrête alors et l'on dissout la masse refroidie dans 1^{lit} d'eau environ, puis la solution est fortement acidulée par l'acide chlorhydrique

(1) L'acide phénol que l'on veut préparer se décompose, en effet, vers 236° à 238°.

et épuisée à l'éther, qui enlève l'acide phénol et un peu de carvacrol non transformé (si la fusion à la potasse n'a pas été poussée assez loin).

Par évaporation de l'éther, on obtient un résidu solide dans lequel on fait passer un courant de vapeur d'eau. La vapeur entraîne d'abord le carvacrol non attaqué ⁽¹⁾; puis, peu de temps après, l'acide qui cristallise dans le récipient et se retrouve tout à fait pur.

Pour obtenir tout l'acide de 100^{gr} de carvacrol, il faut faire passer la vapeur d'eau pendant huit journées environ. J'ai obtenu 20^{gr} de cet acide fondant à 93°.

L'acide chauffé pendant une heure en tube scellé à 190°, avec trois fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, donne le phénol de Jacobsen. Le produit est lavé à l'eau, enlevé à l'éther et la solution est distillée. Après évaporation de l'éther, on recueille le phénol qui passe à 228° (température corrigée). Le liquide, fortement refroidi, se prend en cristaux fondant à 26°; 35^{gr} d'acide phénol m'ont donné 25^{gr} de phénol pur, c'est-à-dire la quantité presque théorique.

Si l'on veut bien comparer cette fusion d'un phénol à la potasse avec la fusion d'un acide sulfoconjugué, on remarque que, dans cette dernière fusion, j'ai employé une quantité de potasse moindre que dans le premier cas. Les proportions de 1 partie de sel sulfoconjugué potassique pour 3 parties de potasse que j'ai employées pour toutes mes synthèses de phénols, me paraissent dictées par la crainte d'une oxydation ultérieure; dans tous les cas, elles sont suffisantes pour mener à bien l'opération.

Plusieurs chimistes emploient des quantités de potasse bien supérieures, jusqu'à dix fois le poids du sel à transformer. Je crois qu'ils doivent obtenir un rende-

(1) Si la fusion a été faite dans les conditions que je viens d'indiquer, il n'y aura pas de carvacrol.

ment inférieur à celui qu'ils auraient avec des quantités moindres.

L'oxydation d'un phénol doit logiquement se faire avec des proportions plus fortes d'hydrate alcalin.

J'ai employé pour ma part 1 partie de phénol et 5 parties de potasse. Ici encore, il est prudent à mon avis de ne pas exagérer les proportions de ce dernier corps, surtout avec les phénols qui possèdent plusieurs chaînes, car on peut obtenir une oxydation trop avancée.

On remarquera enfin que la synthèse d'un phénol est une opération qu'on doit mener rapidement et qui se fait en moins de deux heures, à une température élevée de 300° *au moins*; tandis que l'oxydation d'un phénol est lente et doit se faire à une température modérée, en agitant constamment le mélange de phénol et d'hydrate alcalin.

Je termine cette étude des synthèses des phénols par la description de trois nouveaux phénols que j'ai obtenus avec le paraéthyltoluène et le paracymène normal.

PHÉNOLS DU PARAÉTHYLTOLUÈNE.

1° *Phénol α .*

J'ai obtenu ce phénol en partant du sel barytique sulfoconjugué α du paraéthyltoluène que j'ai fait connaître précédemment, et en suivant la marche que j'ai aussi indiquée.

100^{gr} de sel potassique m'ont donné 38^{gr} de phénol pur passant à la température constante de 221°-222° (225°, 5-226°, 5, température corrigée) à la pression réduite de 756°, 6; très peu de produit passe à la température non corrigée de 214° à 221°.

Ce phénol est un liquide très caustique, jaunissant rapidement à l'air, très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'acide acétique. Sa solution aqueuse

donne, avec une goutte de perchlorure de fer, une très faible coloration bleuâtre; le mélange louchit en même temps; sa densité prise au pycnomètre est de 0,99665 à 21°.

Combustion.

	I.	II.
Prise d'essai.....	0,255	0,248
CO ²	0,7239	0,7029
H ² O.....	0,2212	0,2109

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour la formule C ⁶ H ³ — CH ³ C ² H ⁵ .OH.
	I.	II.	
Carbone.....	77,42	77,30	77,419
Hydrogène.....	9,64	9,45	9,677

Poids moléculaire déterminé par la cryoscopie.

Acide acétique.....	60 ^{gr} ,004
Matière.....	2 ^{gr} ,08
Abaissement du point de congélation.....	0°,95
Poids moléculaire trouvé.....	142
Poids moléculaire théorique.....	136

2° *Phénol β.*

J'ai préparé ce phénol en fondant 10^{gr} de sel potassique du dérivé sulfoconjugué β, avec trois fois son poids de potasse. J'ai obtenu 4^{gr} d'un phénol qui, après plusieurs rectifications, passait à la température de 214°-215° (219°,8-220°,8 température corrigée), à la pression de 759,4. La très petite quantité de phénol obtenu ne m'a pas permis de l'étudier plus longuement.

Combustion.

	I.	II.
Matière.....	0,2	0,31
CO ²	0,5676	0,8788
H ² O.....	0,171	0,257

soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^6H^2CH^3C^3H^2.OH.$
Carbone.....	77,4	77,31	77,419
Hydrogène.....	9,5	9,21	9,677

J'ai déjà dit que Mazzara avait préparé un phénol avec le sel sulfoconjugué barytique obtenu au moyen de 16^{gr} de paraéthyltoluène. Ainsi que je l'ai démontré, ce sel était un mélange de deux sels isomériques, le sel α et le sel β . Mazzara obtint environ 4^{gr} d'un phénol passant à 215°.

Cette température ne répond nullement à celle du phénol α qui devait pourtant se trouver en très grande majorité dans le mélange des deux phénols; elle correspond bien au point d'ébullition du phénol β , mais, celui-ci se trouvant en minorité, il est difficile de supposer que le phénol de Mazzara était bien ce dernier phénol.

J'étudie en ce moment la constitution de ces deux phénols.

PHÉNOL α DU PARACYMÈNE NORMAL.

J'ai préparé ce phénol en fondant le sel sulfoconjugué potassique α avec trois fois son poids de potasse; 100^{gr} de sel m'ont donné 39^{gr} de phénol pur.

Ce phénol est un liquide très caustique qui bout à la température de 234°-235° (température corrigée 239°,5-240°,5) sous la pression réduite de 757^{mm}. Il jaunit rapidement à la lumière; son odeur est forte en même temps que très aromatique. Cette odeur agréable se perçoit surtout si l'on dépose quelques gouttes de ce phénol dans un verre et qu'on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée. Il est soluble dans les principaux dissolvants, mais très peu dans l'eau froide. Une goutte de perchlorure de fer développe dans sa solution aqueuse une coloration légèrement verdâtre. Il ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel.

D'après la constitution de l'acide sulfoconjugué α qui m'a fourni ce phénol, ce corps doit avoir la constitution :



Les différents groupements sont assemblés comme dans le carvacrol, mais ce dernier phénol possède le groupe isopropyle.

Combustion.

	I.	II.
Matière.....	0,221	0,2351
CO ²	0,649	0,6889
H ² O.....	0,185	0,1964

soit en centièmes :

	Trouvé.		Théorie pour la formule C ⁶ H ³ CH ³ C ³ H ⁷ .OH.
	I.	II.	
Carbone.....	80,09	79,91	80
Hydrogène.....	9,30	9,28	9,33

Poids moléculaire déterminé par la cryoscopie.

Acide acétique.....	80,101
Matière.....	2,65
Abaissement du point de congélation.....	0,85
Poids moléculaire trouvé.....	160
Poids moléculaire théorique.....	150

La quantité de sel barytique β pur que j'ai préparé étant très faible, je n'ai pu encore préparer le phénol β correspondant.

DEUXIÈME PARTIE.

INDOPHÉNOLS.

PRÉPARATION DES INDOPHÉNOLS.

Dans cette étude, il ne sera question que des indophénols appartenant à la classe des deux indophénols industriels, c'est-à-dire des dérivés des quinones imides obtenus d'une façon générale, en faisant réagir un *monophénol* sur le chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline.

Dans le brevet de MM. H. Kœcklin et Witt figurent, sous le nom d'*indophénols*, des produits qui, à mon avis, n'appartiennent pas à cette classe de corps, tels que ceux que l'on peut former en faisant réagir le chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline sur les diphénols, résorcine, orcine, ou leurs dérivés isomères ou homologues ⁽¹⁾.

Le procédé de préparation des indophénols, cité avec détails dans le brevet des inventeurs, se rapporte à l'indophénol du phénol ordinaire.

« Dans une cuve de bois on dissout : 10^{kg} de nitrosodiméthylaniline (chlorhydrate) et 100^{lit} d'eau de 40° à 50°. On ajoute ensuite 10^{kg} de zinc en poudre, et l'on agit jusqu'à ce que le corps nitrosé soit complètement réduit. On laisse le zinc se déposer, et l'on sépare la liqueur claire par filtration et lavage du résidu.

» Dans une autre cuve, on a fait préalablement un mélange de 12^{kg} de phénol pur, 12^{lit} de soude caustique à 38° B., 200^{lit} d'eau et 10^{kg} de bichromate de potasse.

(1) J'ai obtenu facilement avec la monométhylrésorcine, au moyen du procédé que j'ai utilisé pour la préparation de tous mes indophénols, une matière colorante bleue, bien cristallisée. Mais ce produit ne s'est pas comporté comme les indophénols obtenus avec les monophénols.

» On verse ce mélange sur la dissolution de para-amido-diméthylaniline et l'on y ajoute de l'acide acétique du commerce. La matière colorante se forme instantanément et se dépose sous forme d'une poudre bleu foncée. On filtre au filtre-presse et l'on fait sécher à une température qui ne dépasse pas 60°. »

C'est ce procédé que j'ai utilisé au début de mes recherches. Il donne sûrement une matière colorante bleue, en pâte ou en poudre, possédant les caractères des indophénols, mais j'ai pu me convaincre, après pas mal d'essais infructueux, que si l'on ne prend pas certaines précautions il est très difficile d'avoir le corps pur.

Richard Mohlaü a dû probablement éprouver les mêmes difficultés, car dans son travail sur la constitution de l'indophénol, il s'adresse d'abord à une pâte d'indophénol livrée par l'industrie, « pâte, dit-il, qui se distingue des matières colorantes sorties jusqu'ici de la maison (Casella et C^{ie}) sous le même nom, par une pureté plus grande ».

Plus tard, lorsqu'il a réussi à préparer des cristaux, il n'indique pas le rendement.

Voici les procédés que Mohlaü a utilisés.

Il a obtenu l'indophénol du phénol ordinaire :

1° En réduisant une solution alcaline de phénol et de paranitrosodiméthylaniline par de la poudre de zinc ou du glucose ;

2° Par l'oxydation d'une solution alcaline de para-amidodiméthylaniline et de phénol ⁽¹⁾ ;

Ces deux procédés sont indiqués dans le brevet de MM. Kœcklin et Witt ;

3° En décomposant par une lessive de soude de $D = 1,4$ le chlorure double de zinc et du vert de Bindschedler ⁽²⁾.

Ce procédé est spécial à l'indophénol du phénol.

(¹) *D. ch. G.*, t. XVI, p. 2851.

(²) *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 2913.

Mohlaü a de même préparé l'indophénol du naphtol α :

1° En traitant une solution alcaline de paranitrosodiméthylaniline et de naphtol α par de la poudre de zinc ou du glucose ;

2° Par oxydation d'une solution de paramidodiméthylaniline et de naphtol α ;

Il s'est finalement arrêté au mode de préparation suivant :

3° On réduit par de la poudre de zinc une solution de 32,5 parties de chlorydrate de paranitrosodiméthylaniline dans 2500 parties d'eau, on filtre, on acidule la solution filtrée par l'acide chlorhydrique, et l'on y ajoute une solution de 30 parties de chlorhydrate de naphtylamine α dans 500 parties d'eau, puis une solution de 30 parties de bichromate de potasse dans 500 parties d'eau. On recueille le précipité formé par filtration et on le mélange avec 500 parties d'eau, 50 parties de lessive de soude de $D=1,4$, et 100 parties d'une solution de glucose à 10 pour 100.

On chauffe pendant quelque temps à 80° et l'on fait passer un courant d'air dans la solution filtrée. L'indophénol se précipite. On le recueille et on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool⁽¹⁾.

Ce dernier mode de préparation permet d'arriver à l'indophénol, non plus en s'adressant au phénol, mais à l'amine correspondante.

Mes expériences me permettent d'affirmer qu'il n'est pas général.

Enfin, Mohlaü cite dans son remarquable travail un procédé de préparation de cet indophénol, breveté par la maison Casella et C^{ie} de Francfort-sur-le-Mein (n° 15915), qui consiste à chauffer au bain-marie le dibromo- α -naphtol avec une solution aqueuse de diméthylparaphénylènediamine, en présence d'une quantité suffisante

(1) *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 2917.

de carbonate de soude ou de soude caustique, de façon que la solution soit constamment alcaline. L'indophénol se précipite.

Les procédés que je viens de citer, et celui qui consiste à faire réagir directement le chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline sur le phénol en solution alcoolique et à chaud, sont les seuls qui aient été pratiquement utilisés.

J'ai essayé tous ces procédés, mais, ainsi que je l'ai déjà dit, j'ai éprouvé de grandes difficultés pour avoir l'indophénol pur.

Je ne puis rien dire de particulier sur les autres méthodes, dont le principe seul est indiqué dans le brevet de MM. Kœcklin et Witt.

Les nombreuses expériences que j'ai faites pour arriver à une méthode générale pratique, donnant les indophénols très purs et avec un bon rendement, m'ont conduit au procédé suivant : la prise d'essai du phénol que l'on veut transformer en indophénol est égale aux deux dixièmes du poids moléculaire du phénol.

Dans un ballon de 5 à 6^{lit}, on dissout 37^{gr} de chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline dans 4^{lit} d'eau ; on porte le tout à 40°-42°, puis on ajoute, par petites portions, 50^{gr} environ de poudre de zinc, tout en agitant vivement le ballon après chaque addition. Si la poudre est bonne, la réduction sera complète au bout d'un quart d'heure ou vingt minutes. Ce point atteint, on refroidit le ballon, puis on filtre la solution *froide* au-dessus d'une terrine contenant le phénol dissous dans l'acide acétique glacial. On agite constamment.

Lorsque tout le liquide est passé dans la terrine, on lave le résidu du ballon, et l'on filtre avec un peu d'eau ; on réunit les eaux de lavage filtrées au liquide de la terrine, et enfin l'on ajoute par portions une solution *froide*, contenant 40^{gr} de bichromate de potassium, pour environ 1^{lit} d'eau. On agite vivement ; l'indophénol se forme et se

précipite. On le recueille, puis on le délaye dans 5 ou 6^{lit} d'eau et on l'abandonne pendant vingt-quatre heures.

On le recueille de nouveau et on le dessèche sur des moules de plâtre. Ainsi préparé, il est presque pur. Pour l'obtenir bien cristallisé, il est nécessaire d'enlever quelques impuretés plus solubles dans l'alcool.

Pour cela, on le met en contact pendant environ un quart d'heure avec vingt fois son poids d'alcool à 60°; on filtre et l'on dissout enfin l'indophénol pur resté sur le filtre, dans une quantité suffisante d'alcool à 95°, et l'on fait cristalliser. Si le phénol employé pour la préparation de l'indophénol est pur, on obtient sûrement par cette méthode l'indophénol pur, avec un rendement moyen de 60 pour 100.

Avec certains phénols, *pas suffisamment solubles* dans l'acide acétique, il faut agiter vivement et *pendant longtemps* le mélange de para-amidodiméthylaniline et de phénol, en partie dissous dans l'acide acétique et en partie surnageant le liquide. On obtient tout d'abord l'indophénol pâteux, mais peu à peu et par l'agitation cette pâte se solidifie; on recueille alors facilement l'indophénol.

C'est ainsi qu'il faut opérer avec le carvacrol, le thymol, le paraxylénol, l'éthylphénol.

On pourrait à la rigueur augmenter considérablement la dose d'acide acétique, mais le rendement serait moins élevé, cet acide dissolvant un peu d'indophénol. Avec ces phénols insuffisamment solubles dans l'acide acétique, on peut encore obtenir l'indophénol pur de la façon suivante : on réduit la paranitrosodiméthylaniline comme je viens de l'indiquer. On dissout d'autre part le phénol dans son poids de potasse et deux litres d'eau. On refroidit séparément les deux solutions à une température aussi basse que possible, en moyenne 10°, puis on fait couler en même temps en minces filets les deux solutions dans la même terrine et l'on agite le mélange. On s'arrange de fa-

çon que la *para-amido diméthylaniline arrive en excès*. Au mélange on ajoute ensuite le bichromate, puis on acidule *assez fortement* à l'acide acétique.

La purification de l'indophénol impur se fait comme ci-dessus.

Il faut surtout éviter, dans ce procédé, de mettre un excès de solution alcaline de phénol en contact avec la solution de para-amidodiméthylaniline, à une température assez élevée, car j'ai remarqué qu'il se forme alors des produits secondaires qui diminuent le rendement en indophénol et dont il est difficile de se débarrasser. En liqueur acétique ces produits étrangers ne se forment pas : aussi le premier procédé que j'ai indiqué reste-t-il le procédé de choix.

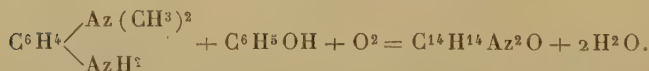
CONSTITUTION DES INDOPHÉNOLS.

MM. H. Kœchlin et Witt expliquaient la formation des deux indophénols industriels de la façon suivante :

1° Action de la paranitrosodiméthylaniline sur le phénol, en solution alcaline, à la température ordinaire, surtout en présence de réducteurs



2° Oxydation d'un mélange alcalin de molécules égales de para-amidodiméthylaniline et de phénol :



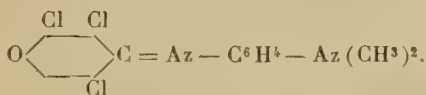
Ces deux équations ne résolvent pas la constitution des indophénols. C'est à M. Mohlaü que revient le mérite d'avoir trouvé la solution du problème.

Se basant sur les analogies de propriétés et de formation

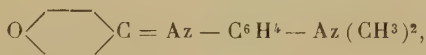
des indophénols avec la trichloroquinonediméthylanilimide, il en tire logiquement la constitution des premiers corps, puis il appuie ses affirmations de preuves : la trichloroquinonediméthylanilimide se forme par la réaction de la trichloroquinone-chlorimide sur la diméthylaniline :



Si, comme les indophénols, elle est suffisamment stable en présence des alcalis, elle se décompose comme eux sous l'influence des acides concentrés. Si l'on compare sa formule brute $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{Cl}^3\text{Az}^2\text{O}$ avec celle de l'indophénol $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}$, on est tenté de la considérer comme un produit de substitution trichloré de ce dernier corps. Or sa formule rationnelle est, d'après son mode de formation :



La formule rationnelle de l'indophénol doit être par conséquent :

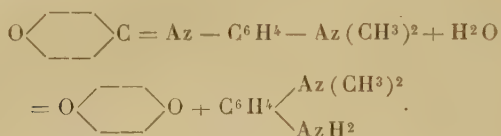


et ce produit n'est autre chose que la benzoquinonediméthylanilimide.

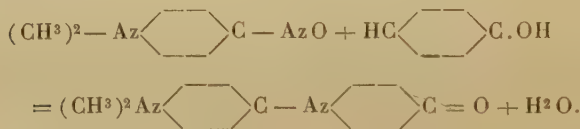
A l'appui de son hypothèse, Möhlau cite l'expérience suivante qu'il a faite avec une pâte d'indophénol fabriquée par la maison Casella et C^{ie} de Francfort : si l'on traite cette pâte par l'acide chlorhydrique, elle se dissout d'abord en donnant une solution d'un jaune foncé, puis la solution devient brune. Si l'on agite le tout avec de l'éther, celui-ci enlève un corps qui apparaît par évaporation du

dissolvant et qui présente tous les caractères de la quinone. La solution acide contient du chlorhydrate de diméthylparaphénylènediamine.

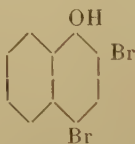
Si l'on admet pour l'indophénol la constitution ci-dessus, l'action de l'acide chlorhydrique sur ce corps s'explique très bien. On a :



La formation des indophénols par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur le phénol est alors expliquée par l'équation

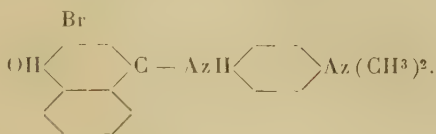


La préparation de l'indophénol du naphтол α à l'aide du dibromo-α-naphтол de Biedermann

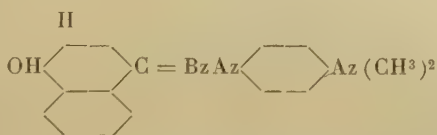


procédé dont nous avons parlé ci-dessus, est expliquée de la façon suivante par Möhlau : l'atome Br en position para par rapport à OH s'unit à un atome H du groupement AzH^2 de la paraphénylène diméthylaniline pour donner HBr qui se transforme en présence de l'alcali en NaBr, et

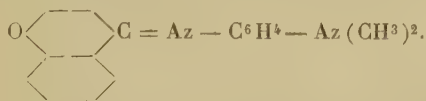
il se forme la combinaison



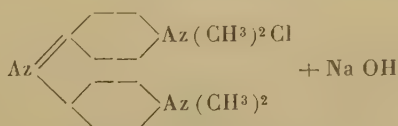
Dans une seconde phase il y a transposition entre les deux atomes Br et H du groupement AzH et formation du composé



qui, étant peu stable, perd HBr et se change en bleu de naphtol α



Enfin la transformation du vert de Bindschedler en indophénol du phénol ordinaire s'explique très bien, si l'on donne à ce dernier la constitution indiquée. On a en effet :

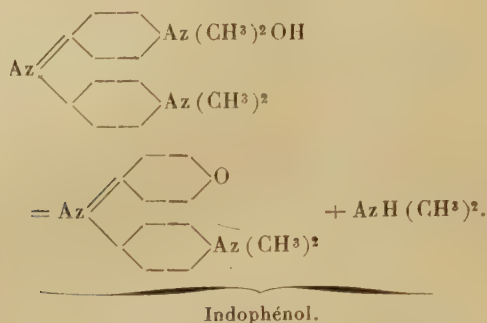


Chlorure du vert de Bindschedler.



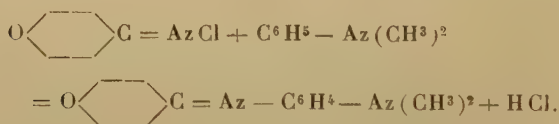
Leucobase du vert.

puis la leucobase perd une molécule de diméthylamine :



La solution contient en effet de la diméthylamine. En résumé, la formule de constitution donnée par Möhlau à l'indophénol du naphtol α et du phénol ordinaire, fait de ces corps, la naphtoquinone-diméthylanilimide et la benzoquinone-diméthylanilimide. Fogh a démontré cette assertion pour l'indophénol ordinaire ⁽¹⁾.

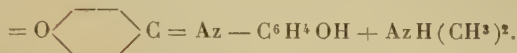
En faisant réagir 30^{gr} de quinone chlorimide dissoute dans un peu d'eau, 50^{gr} d'une solution de diméthylaniline, 50^{gr} d'acide oxalique dissous dans un peu d'eau, il se dépose un oxalate d'indophénol qui, traité à froid par un excès de lessive de soude, donne l'indophénol :



L'action de la soude à chaud sur l'indophénol appuie aussi la constitution donnée à ce corps : en ajoutant à une solution aqueuse saturée et bouillante d'indophénol une certaine quantité de lessive de soude, il se forme de la

(¹) *D. ch. G.*, t. XXI, p. 889.

diméthylamine, la solution devient violette, puis rouge. Cette solution froide s'oxyde peu à peu au contact de l'air, devient bleue et présente tous les caractères de la quinone phénolimide (¹).



Enfin, si la constitution des indophénols est bien celle qu'indique Möhlau, on ne doit pouvoir obtenir ces corps qu'avec les phénols ortho et méta. Les choses se passent bien ainsi. J'ai essayé de combiner la para-amidodiméthylaniline avec le paracrésylol, le paraéthylphénol, le para-isopropylphénol, mais sans résultat.

La scission de tous les indophénols que j'ai préparés en quinones et para-amidodiméthylaniline, sous l'influence des acides minéraux, démontre aussi, d'une façon très précise, cette constitution.

PROPRIÉTÉS DES INDOPHÉNOLS.

Les indophénols, que j'ai préparés, possèdent un certain nombre de caractères communs :

- 1° Ils sont légèrement sublimables.
- 2° Ils se conduisent de la même façon vis-à-vis des dissolvants.

Ils sont presque insolubles dans l'eau qu'ils colorent cependant en très beau bleu.

Avec l'éther, ils donnent une solution violette.

Avec le benzène, une solution bleu violacé.

Avec l'alcool, une solution bleu d'azur.

Avec la ligroïne, une solution rouge violacé.

(¹) *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 2913.

Avec l'acide acétique, une solution bleu verdâtre.

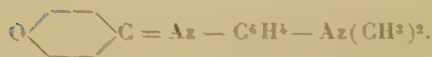
3° Les alcalis sont, pour ainsi dire, sans action à froid sur ces corps.

4° Les acides minéraux, surtout l'acide sulfurique, les décomposent facilement en quinones et para-amidodiméthylaniline.

Je vais les passer en revue.

INDOPHÉNOL DE PHÉNOL ORDINAIRE.

Benzoquinonediméthylanilimide.



On dissout le phénol synthétique dans 50^{gr} d'acide acétique glacial, et l'on opère, comme il est dit dans la méthode générale que j'ai exposée.

On obtient, avec les quantités indiquées dans cette méthode, environ 30^{gr} de produit pur.

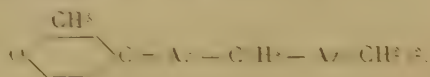
Ce corps se présente sous forme d'aiguilles d'un gris d'acier, qui, d'après mes déterminations, fondent à 133°-134°. Elles contiennent 0,5 molécule d'eau qu'elles perdent à 100° en fonçant en couleur.

Cet indophénol a été préparé industriellement par MM. H. Kœchlin et Witt, sous une forme plus ou moins pure. C'est Möhlau qui, le premier, l'a obtenu en cristaux.

INDOPHÉNOLS DES CRESYLOLS ORTHO ET MÉTA.

Triquinonediméthylanilimide.

Avec l'orthoerésylol, on obtient le corps :



Pour le préparer, on dissout l'orthocrésylol synthétique dans 50^{gr} d'acide acétique glacial. On obtient environ 35^{gr} de produit pur.

Cet indophénol se présente sous forme de cristaux à reflets verdâtres constitués par des lames rhombiques allongées en forme d'aiguilles groupées en *dendrites*, qui fondent à 123°.

Combustion.

Matière.....	^{gr}
CO ²	0,251
H ² O.....	0,688
	0,150

soit en centièmes :

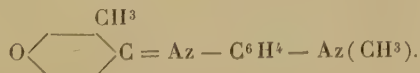
	Trouvé.	Théorie.
Carbone.....	74,75	75
Hydrogène.....	6,64	6,66

Dosage de l'azote.

Matière.....	0 ^{gr} ,34
Azote en volume.....	34 ^{cc} ,2
Pression réduite.....	755 ^{mm} ,8
Température.....	21°

	Trouvé.	Théorie.
Azote en poids pour 100.....	11,267	11,66

Le métacrésylol donne l'indophénol isomère du précédent :



On dissout le métacrésylol pur dans 50^{gr} d'acide acétique glacial. Le rendement est à peu près le même que précédemment.

Ce corps se présente sous forme de prismes à reflet jaune d'or fondant à 117°-118°. M. Dufet, Maître de conférences à l'École Normale supérieure, en a fait une étude

crystallographique. Voici les résultats qu'il a bien voulu me transmettre :

Cristaux clinorhombiques formés des faces $p(001)$, $h^1(100)$, $m(110)$ et $b^1_{\frac{1}{2}}(11\bar{1})$. Irisés sur la face h^1 . Faces rarement planes :

$$a : b : c = 1,6048 : 1 : 1,0771.$$

$$\beta = 87^{\circ}36'.$$

	Calculés.	Mesurés.
$\left[\begin{array}{l} p \ h^1 \ (001)(100) \dots\dots \\ \quad d \ (001)(\bar{1}00) \dots\dots \\ h^1 \ m \ (100)(110) \dots\dots \\ \left[\begin{array}{l} m \ b^1_{\frac{1}{2}} \ (110)(11\bar{1}) \dots\dots \\ p \ b^1_{\frac{1}{2}} \ (00\bar{1})(11\bar{1}) \dots\dots \\ h^1 \ b^1_{\frac{1}{2}} \ (100)(11\bar{1}) \dots\dots \end{array} \right. \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 92,24^{\circ} \\ 87,36 \\ F \\ F \\ F \\ 113,13 \end{array}$	$\begin{array}{l} 92,19^{\circ} \\ 87,45 \\ *121,58 \\ *141,16 \\ *127,28 \\ *113,39 \end{array}$

Combustion.

Matière.....	0,283 ^{gr}
CO ²	0,777
H ² O.....	0,1907

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone.....	74,91	75
Hydrogène.....	6,45	6,66

Analyse de l'azote.

Matière.....	0 ^{gr} ,295
Azote en volume.....	30 ^{cc} ,2
Pression réduite.....	755 ^{mm} ,8
Température.....	21°

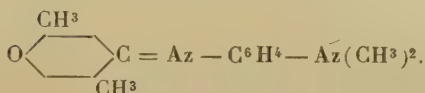
	Trouvé.	Théorie.
Azote en poids pour 100.....	11,47	11,66

Poids moléculaire déterminé par la cryoscopie.

Poids d'acide acétique.....	78 ^{gr} ,45
Poids de matière.....	4 ^{gr} ,102
Abaissement du point de congélation ...	0°,88
Poids moléculaire obtenu.....	231
Poids moléculaire théorique.....	240

INDOPHÉNOL DU PARAXYLÉNOL.

Paraxyloquinonediméthylanilimide.



Le paraxylénol est dissous dans 350^{gr} d'acide acétique glacial. On obtient environ 40^{gr} de produit pur.

Cet indophénol se présente sous forme de lamelles allongées, de couleur brun rougeâtre, fondant à 125°-126°.

Voici les mesures effectuées par M. Dufet :

Cristaux clinorhombiques ou orthorhombiques très aplatis suivant g^1 avec des faces $m(110)$ et $d_2^1(111)$, très réduites, mais bien nettes. Non terminés.

Brun foncé sur g^1 ; jaune métallique vif sur m et d_2^1 .

Cristaux regardés comme clinorhombiques.

$$a : b : c = 0,4112 : 1 : 0,4102.$$

$$\beta = 89^\circ 37'.$$

	Calculés.	Mesurés.
$m \ m \ (110)(\bar{1}\bar{1}0) \dots$	F	*135,18
$m \ g^1 \ (110)(010) \dots$	112,21	112,20
$d_2^1 \ d_2^1 \ (111)(\bar{1}\bar{1}1) \dots$	F	*147,43
$g^1 \ d_2^1 \ (010)(111) \dots$	106,85	106 (app.)
$m \ d_2^1 \ (110)(111) \dots$	F	*137,20

Cristaux regardés comme orthorhombiques.

$$a : b : c = 0,4112 : 1 : 0,4126.$$

$$\beta = 90^\circ.$$

	Calculés.	Mesurés.
$m \ m \ (110)(\bar{1}\bar{1}0) \dots$	F	*135,18'
$\left[\begin{array}{l} d_{\frac{1}{2}}^1 \ d_{\frac{1}{2}}^1 \ (111)(\bar{1}\bar{1}1) \dots \\ g^1 \ d_{\frac{1}{2}}^1 \ (010)(11) \dots \\ m \ d_{\frac{1}{2}}^1 \ (110)(111) \dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 147,32 \\ 106,14 \\ F \end{array}$	$\begin{array}{l} 147,43 \\ 106 \\ *137,20 \end{array}$

Remarque. — Les cristaux sont voisins de la forme quadratique. En les regardant comme quadratiques avec l'angle fondamental $md_{\frac{1}{2}}^1$ qui résulte d'une très bonne mesure, on aurait :

$$\left. \begin{array}{l} 134,21 \\ 146,52 \end{array} \right\} \text{ an lieu de } \left\{ \begin{array}{l} 135,18, \\ 147,43; \end{array} \right.$$

ce qui paraît dépasser l'erreur commise.

Combustion.

	gr
Matière	0,211
CO ²	0,583
H ² O	0,136

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone.....	75,35	75,59
Hydrogène.....	7,15	7,08

Dosage de l'azote.

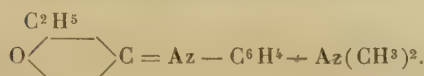
Matière.....	0 ^{gr} , 32
Azote en volume.....	31 ^{cc}
Pression réduite.....	759
Température.....	20°

	Trouvé.	Théorie.
Azote en poids pour 100..	10,98	11,02

Poids moléculaires déterminés par la cryoscopie.

Acide acétique.....	6 ^{gr} ,008
Matière.....	3 ^{gr} ,45
Abaissement du point de congélation...	0°,8
Poids moléculaire trouvé.....	258
Poids moléculaire théorique.....	254

INDOPHÉNOL DE L'ORTHOÉTHYLPHÉNOL.

Éthylbenzoquinone-diméthylanilimide.

On dissout l'orthoéthylphénol dans 60^{gr} d'acide acétique glacial et l'on agite vivement le mélange de chlorhydrate de para-amidodiméthylaniline et de cette solution pendant environ une heure. On obtient environ 50^{gr} de produit pur.

Cet indophénol cristallise en très beaux cristaux, constitués à peu près comme l'indophénol de l'orthocrésylol : grandes lames rhombiques allongées, groupées en dendrites à reflets jaune d'or fondant à 83°-84°.

Combustion.

Matière.....	0,261
CO ²	0,721
H ² O.....	0,167

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone.....	75,34	75,59
Hydrogène.....	7,105	7,08

Dosage de l'azote.

Matière.....	0 ^{gr} ,298
Azote en volume.....	28 ^{cc}
Pression réduite.....	759 ^{mm}
Température.....	20°

	Trouvé.	Théorie.
Azote en poids pour 100..	10,62	11,02

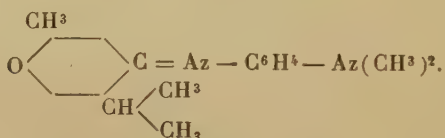
Poids moléculaire déterminé au moyen de la cryoscopie.

Acide acétique.....	65 ^{gr} , 1
Matière.....	3 ^{gr} , 98
Abaissement du point de congélation....	0°, 94
Poids moléculaire trouvé.....	248
Poids moléculaire théorique.....	254

INDOPHÉNOLS DU THYMOL ET DU CARVACROL.

Thymoquinone-diméthylanilimide.

1° Avec le thymol, on obtient le corps



Pour préparer cet indophénol, on dissout le thymol pur dans 200^{gr} d'acide acétique glacial et l'on a soin d'agiter vivement et pendant longtemps le mélange de la solution acétique et de chlorhydrate de para-amidodiméthylaniline.

On obtient ainsi de beaux cristaux fondant à 69°, 5, qui présentent plusieurs modifications :

Quelques-uns sont des prismes à six pans provenant de troncutures sur les arêtes latérales : d'autres ont à leurs extrémités deux faces formant un toit, provenant de troncutures sur deux angles opposés des bases. Ces cristaux sont dichroïques : deux faces opposées sont vertes par réflexion, les deux autres violettes.

Voici les mesures effectuées par M. Dufet : prismes non terminés, clinorhombiques ou anorthiques, présentant

des faces en zone notées $p < (001)$; $o^1 (101)$ dominantes; $a^{\frac{1}{3}} (30\bar{1})$; $o^{\frac{1}{3}} (301)$ petites. Reflets bleus sur p .

$$\frac{c}{a} = 0,9328, \quad b = ?$$

$$\beta = 89^\circ 30'.$$

	Calculés.	Mesurés.
$p \ o^1 (001) (101) \dots\dots$	F	* 133,22 ⁰
$o^1 a^{\frac{1}{3}} (101) (30\bar{1}) \dots\dots$	F	* 119,46
$p \ a^{\frac{1}{3}} (00\bar{1}) (30\bar{1}) \dots\dots$	106,52	106,45
$o^1 o^{\frac{1}{3}} (101) (301) \dots\dots$	154,25	154,29
$o^{\frac{1}{3}} a^{\frac{1}{3}} (301) (30\bar{1}) \dots\dots$	145,21	145,19

Combustion.

	gr
Matière.....	0,246
CO ²	0,6895
H ² O.....	0,1645

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone.....	76,44	76,59
Hydrogène.....	7,88	7,80

Dosage de l'azote.

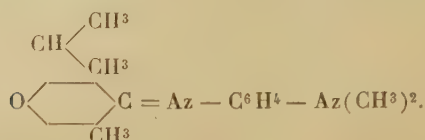
Substance employée.....	0,326
Volume d'azote.....	29 ^{cc} ,5
Pression réduite.....	755
Température.....	20°

	Trouvé.	Théorie.
Azote en poids pour 100..	10,24	9,93

Poids moléculaire déterminé par la cryoscopie.

Acide acétique.....	80 ^{gr}
Matière.....	5 ^{gr} ,78
Abaissement du point de congélation...	0,98
Poids moléculaire trouvé.....	287
Poids moléculaire théorique.....	282

2° Avec le carvacrol, on obtient l'isomère :



On opère comme avec le thymol; on obtient environ 45^{er} de produit pur. Cet indophénol fond à 87°-88°. Il se présente sous forme de cristaux clinorhombiques formés des faces p . (001), $o\frac{1}{2}$ (201), $d\frac{1}{4}$ (221) dominantes, h' (100) $a\frac{1}{2}$ (201), $b\frac{1}{4}$ (221) et c' (011) très petites.

Couleur d'un bleu métallique sur p . et c' ; vert cantharide sur les autres faces : pas de clivages.

$$a : b : c = 1,3800 : 1 : 1,4769,$$

$$\beta = 78^\circ 5'.$$

	Calculés.	Mesurés.
$p \ o\frac{1}{2} (001)(201) \dots\dots$	F	*124,33 ⁰
$o\frac{1}{2} h^1 (201)(100) \dots\dots$	157,22	157,20
$h^1 a\frac{1}{2} (100)(20\bar{1}) \dots\dots$	153,10	153,11
$o\frac{1}{2} a\frac{1}{2} (201)(20\bar{1}) \dots\dots$	F	*130,32
$p \ e^1 (001)(011) \dots\dots$	F	*124,41
$e^1 e^1 (011)(01\bar{1}) \dots\dots$	110,38	110,34
$p \ d\frac{1}{4} (001)(221) \dots\dots$	112,0	112,0
$d\frac{1}{4} b\frac{1}{4} (221)(22\bar{1}) \dots\dots$	149,7	149,5
$p \ b\frac{1}{4} (00\bar{1})(22\bar{1}) \dots\dots$	98,53	98,5
$o\frac{1}{2} d\frac{1}{4} (201)(221) \dots\dots$	131,20	131,17
$d\frac{1}{4} d\frac{1}{4} (221)(22\bar{1}) \dots\dots$	97,19	97,29
$e \ d\frac{1}{4} (011)(221) \dots\dots$	146,9	146,15
$e^1 b\frac{1}{4} (011)(22\bar{1}) \dots\dots$	138,13	138,6
$e^1 d\frac{1}{4} (011)(22\bar{1}) \dots\dots$	113,50	113,47

Combustion.

Matière.....	0,211
CO ²	0,5905
H ² O	0,148

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone.....	76,30	76,59
Hydrogène.....	7,85	7,80

Dosage de l'azote.

Matière.....	0,342
Volume d'azote.....	29 ^{cc} ,5
Pression réduite.....	759
Température.....	18°,8

	Trouvé.	Théorie.
Azote en poids pour 100..	9,98	9,93

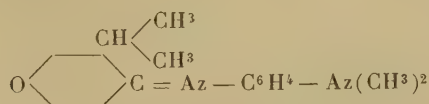
Poids moléculaire.

Acide acétique.....	65 ^{gr}
Matière.....	48 ^{gr} ,67
Abaissement du point de congélation....	1°,01
Poids moléculaire trouvé.....	277
Poids moléculaire théorique.....	282

INDOPHÉNOL DU MÉTA-ISOPROPYLPHÉNOL.

Isopropylbenzoquinone-diméthylanilimide.

Cet indophénol



a été préparé très facilement avec le phénol obtenu en fondant le carvacrol avec la potasse. Il se présente en beaux cristaux à reflets dorés fondant à 73°-74°.

Combustion.

Matière.....	0,25
CO ²	0,6966
H ² O.....	0,1692

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	75,99	76,12
Hydrogène.....	7,52	7,46

Dosage de l'azote.

Matière.....	0,244
Volume d'azote.....	21 ^{cc} ,8
Pression réduite.....	764,761
Température.....	21°

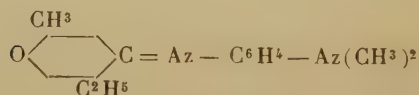
	Trouvé.	Théorie.
Azote en poids pour 100.....	10,16	10,44

Poids moléculaire.

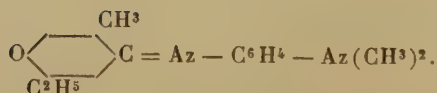
Acide acétique.....	75 ^{gr} ,11
Matière	5 ^{gr}
Abaissement du point de congélation.....	1°
Poids moléculaire trouvé.....	259
Poids moléculaire théorique.....	268

INDOPHÉNOL DU PHÉNOL α DU PARAÉTHYLTOLUÈNE.

Paraéthyltoluquinone-diméthylanilimide.



ou



Ce corps se présente en longues aiguilles de couleur vert cantharide fondant à 77°.

Combustion.

Matière.....	0,244
CO ²	0,6798
H ² O	0,1636

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone.....	75,98	76,12
Hydrogène.....	7,45	7,46

Dosage de l'azote.

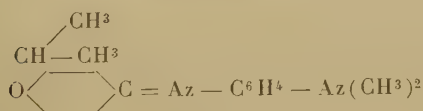
Matière.....	0 ^{gr} ,3121
Volume d'azote.....	28 ^{cc} ,5
Pression réduite.....	757
Température	22"

	Trouvé.	Calculé.
Azote en poids pour 100....	10,15	10,45

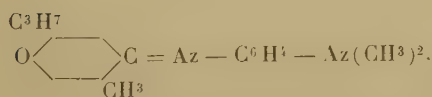
Poids moléculaire.

Acide acétique.....	68,2
Matière.....	4 ^{gr} ,65
Abaissement du point de congélation.....	1°,01
Poids moléculaire trouvé.....	264
Poids moléculaire théorique.....	268

INDOPHÉNOL DE L'ORTHOISOPROPYLPHÉNOL ET DU PHÉNOL α
DU PARACYMÈNE NORMAL.



et



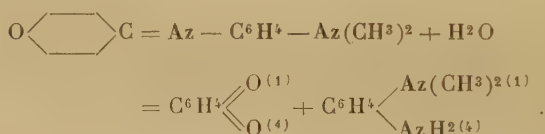
B.

Je n'ai pu obtenir ces deux indophénols cristallisés, mais sous forme de pâte de couleur rouge cuivré, possédant les caractères physiques et chimiques des indophénols.

Cet insuccès doit tenir probablement à la température assez élevée à laquelle j'ai dû opérer, ces indophénols fondant peut-être à des températures assez basses. Je compte réussir bien mieux pendant l'hiver.

TROISIÈME PARTIE.

Tous les indophénols que j'ai préparés sont détruits rapidement par les acides minéraux. L'action de l'acide sulfurique surtout est très nette et peut s'exprimer par l'équation suivante. Si nous prenons, par exemple, l'indophénol du phénol ordinaire, on a :

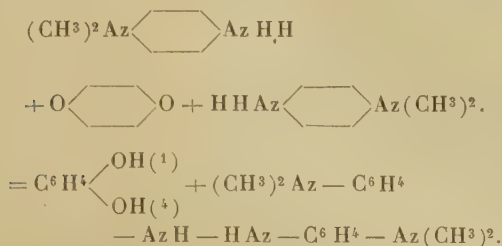


Avec les autres indophénols l'action est la même. On obtient la quinone correspondante en même temps que la para-amidodiméthylaniline.

Avec certains indophénols cette réaction se complique d'une réaction secondaire. Suivant que la quinone produite est plus ou moins réductible, on obtient à côté de celle-ci plus ou moins d'hydroquinone correspondante.

Cette réaction secondaire est presque nulle avec les indophénols des phénols qui possèdent plusieurs chaînes latérales, tels que xylénols, carvacrol, thymol, méthylparaéthylphénols, méthylparapropylphénols, etc., mais elle est plus ou moins marquée avec les autres.

J'explique cette réaction secondaire par l'équation



Deux molécules de para-amidodiméthylaniline cèdent chacune un atome d'hydrogène à la quinone, et les restes — AzH — se soudent.

Sur ces différentes réactions, j'ai fondé une méthode de préparation des quinones, qui m'a permis de reproduire facilement les quinones connues, que jusqu'ici on a obtenues avec peine, et des quinones inconnues.

La méthode est donc très générale.

MÉTHODE DE PRÉPARATION DES PARAQUINONES AU MOYEN DES INDOPHÉNOLS.

On pulvérise finement 10^{gr} de l'indophénol correspondant à la quinone à préparer. Sur la poudre placée dans un ballon à long col, on verse 50^{gr} d'eau, on agite, puis, peu à peu, on fait tomber 20^{gr} d'acide sulfurique pur. On bouche le col du ballon avec un bouchon portant latéralement une encoche, et l'on agite le contenu.

La réaction ne tarde pas à se faire, elle est facilitée par la chaleur dégagée par l'addition de l'acide sulfurique à l'eau. On laisse refroidir la liqueur, et on l'épuise à l'éther.

La solution éthérée est lavée plusieurs fois dans un tube à décantation, avec de l'eau distillée, puis elle est versée dans un ballon de 1^{lit} et évaporée au moyen d'un courant d'air.

Après l'évaporation de l'éther, on ajoute sur le résidu la solution suivante :

Acide chromique.....	5 ^{gr}
Acide sulfurique.....	5
Eau.....	20

On abandonne le tout pendant une demi-heure, et l'on agite de temps en temps. La solution transforme l'hydroquinone qui *aurait pu se former* en quinone.

Enfin, on met le ballon en communication d'une part avec un réfrigérant et un récipient refroidis, et d'autre part avec un ballon producteur de vapeur d'eau.

Celle-ci entraîne très facilement la quinone que l'on retrouve dans le récipient.

On enlèvera la quinone dissoute dans l'eau au moyen de l'éther; mais la plus grande partie est insoluble dans l'eau et se retrouve au fond du récipient sous forme d'une poudre cristallisée que l'on peut, s'il est nécessaire, faire cristalliser plus complètement dans un mélange d'alcool et d'éther ou tout autre dissolvant.

L'opération est très simple et permet de préparer très rapidement les quinones pures, avec un rendement d'environ 90 pour 100.

Par cette méthode, j'ai préparé la benzoquinone, la toluquinone, la paraxyloquinone, la thymoquinone, sans aucune difficulté, et des quinones inconnues jusqu'ici, que je vais décrire.

J'ai aussi transformé toutes ces quinones en hydroquinones correspondantes. Cette transformation se fait facilement, d'après la plupart des auteurs, au moyen d'un courant d'anhydride sulfureux.

J'ai essayé, plusieurs fois, le procédé, mais sans beaucoup de succès. La réduction est longue et jamais complète.

Voici la méthode que j'ai employée :

TRANSFORMATION DES QUINONES EN HYDROQUINONES.

Dans un ballon, on introduit la quinone pulvérisée finement ou la quinone liquide et l'on verse une solution concentrée de bisulfite de sodium pur *saturée d'acide sulfureux*. On bouche et l'on agite de temps en temps.

La quinone se réduit très rapidement.

Le temps de la réaction varie avec la nature de la quinone; mais, d'une façon générale, la réaction est complète dans douze heures *au maximum*.

On enlève l'hydroquinone formée à l'éther, on lave plusieurs fois la solution étherée avec de l'eau légèrement acidulée à l'acide sulfurique, puis avec de l'eau distillée. Enfin, on laisse évaporer.

L'hydroquinone ainsi préparée est généralement pure. On peut, si l'on veut, la faire cristalliser dans différents dissolvants; l'alcool plus ou moins étendu convient très bien pour ces cristallisations.

Si l'hydroquinone n'était pas suffisamment pure, il faudrait la soumettre à un deuxième traitement par la solution de bisulfite.

Pour obtenir une réduction rapide, il est bon d'opérer sur la quinone récemment préparée. J'ai remarqué, en effet, que les quinones, préparées depuis un certain temps, se transforment moins facilement en hydroquinones. Elles contiennent toujours plus ou moins d'impuretés, provenant d'une oxydation ultérieure due à l'action de l'air et de la lumière. Il est alors plus difficile d'obtenir les hydroquinones pures.

Voici les quinones et hydroquinones nouvelles que j'ai obtenues.

ÉTHYLBENZOQUINONE.

Cette quinone



a été préparée avec l'indophénol de l'orthoéthylphénol.

Elle se présente sous forme de lamelles brillantes jaune d'or, ou par cristallisation dans l'éther, sous forme de longues aiguilles prismatiques. Elle possède une odeur forte désagréable, elle irrite les yeux, provoque l'éternuement, elle est très volatile.

L'éthylbenzoquinone fond à 38° , 2. Elle se dissout fort peu dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude, d'où elle se précipite par refroidissement en plaques jaunes, brillantes. Elle est très soluble dans l'éther et le benzène.

Combustion.

	I.	II.
Matière.....	0,213	0,281
CO ²	0,550	0,7245
H ² O.....	0,119	0,146

soit en centièmes :

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone.....	70,45	70,33	70,60
Hydrogène....	6,2	5,78	5,90

Poids moléculaire déterminé par la cryoscopie.

Benzène.....	60,11
Matière.....	1 ^{er} ,45
Abaissement du point de congélation.....	0,94
Poids moléculaire trouvé.....	125
Poids moléculaire théorique.....	136

L'éthylbenzoquinone se transforme facilement en une hydroquinone



qui se présente en lamelles brillantes blanches, fusibles

à 112°-113°. Les oxydants reproduisent l'éthylbenzoquinone.

Combustion.

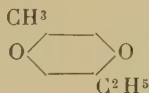
Matière.....	0,302
CO ²	0,768
H ² O.....	0,194

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁶ H ⁵ . OH. OH. C ² H ⁵ . (1) (4)
Carbone.....	69,42	69,56
Hydrogène.....	7,15	7,24

PARAÉTHYLTOLUQUINONE.

J'ai préparé cette quinone



avec l'indophénol du phénol α du paraéthyltoluène. Le rendement est presque théorique.

Entraînée par la vapeur d'eau, elle se présente sous forme de masses à cassure saccharoïde, jaune d'or, brillantes, qui donnent au toucher une sensation de corps gras.

Peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, d'où elle se précipite par refroidissement en plaques brillantes d'un beau jaune. Très soluble dans l'éther. Par évaporation lente de la solution étherée, on obtient des aiguilles jaunes.

La paraéthyltoluquinone possède une odeur désagréable et est très irritante. Elle fond à 55°, 3.

Combustion.

	I.	II.
Matière.....	0,251	0,2204
CO ²	0,6635	0,5808
H ² O	0,1496	0,1294

soit en centièmes :

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone.....	72,09	71,87	72
Hydrogène....	6,63	6,52	6,67

Poids moléculaire déterminé par la cryoscopie.

Benzène.....	65 ⁶⁷
Matière	1 ⁶⁷ ,615
Abaissement du point de congélation.....	0,78
Poids moléculaire trouvé	156
Poids moléculaire théorique.....	150

Cette quinone se transforme facilement en une hydroquinone, qui se présente en plaques brillantes micacées, fondant à 165°.

Combustion.

Matière.....	0,221
CO ²	0,574
H ² O	0,155

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁶ H ² .OH.OH.CH ³ C ² H ⁵ . (1) (2)
Carbone.....	70,83	71,05
Hydrogène.....	7,79	7,89

PARACYMOQUINONE.

J'ai préparé cette quinone, isomère de la thymoquinone avec la pâte d'indophénol du phénol α du paracymène normal.

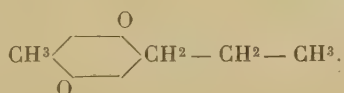
Le rendement est presque théorique.

Si l'opération est faite en été, on obtient un liquide jaune rougeâtre plus lourd que l'eau, qu'il faut recueillir le plus rapidement possible; car, exposé à la lumière, il fonce en couleur et devient brun. Vu sous une grande épaisseur, ce corps est d'un beau rouge rubis. Son odeur est forte, mais point désagréable. Refroidi lentement, il reste longtemps liquide, même aux basses températures; mais, refroidi brusquement par un jet de chlorure de méthyle, il se prend en belles aiguilles jaune d'or, fusibles à 18°.

Cette quinone est peu soluble dans l'eau qu'elle colore cependant en jaune; elle est très soluble dans l'éther et le benzène, elle est très altérable à l'air et à la lumière, surtout quand elle est liquide.

Il est absolument impossible de prendre son point d'ébullition, car, à la chaleur, elle se décompose brusquement.

La constitution déduite de sa préparation est :



Elle diffère de la thymoquinone par le radical propyle, qui est remplacé, dans la thymoquinone, par le radical isopropyle.

Combustion.

	I.	II.
Matière.....	0,2015	0,241
CO ²	0,54	0,647
H ² O.....	0,1328	0,1585

soit en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	73,09	73,22	73,17
Hydrogène...	7,32	7,21	7,32

Poids moléculaire.

Benzène.....	62,45
Matière.....	2,55
Abaissement du point de congélation.....	1°2
Poids moléculaire trouvé.....	166
Poids moléculaire théorique.....	164

La paracymoquinone se réduit facilement et se transforme en une hydroquinone qui se présente sous forme de plaques brillantes fusibles à 138°.

Combustion.

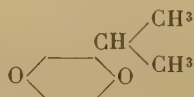
Matière.....	0,2322
CO ²	0,615
H ² O.....	0,177

soit en centièmes :

		Théorie pour
	Trouvé.	C ⁶ H ⁴ .OH.OH.CH ³ .C ⁶ H ⁷ . (1) (4)
Carbone.....	72,20	72,29
Hydrogène.....	8,50	8,43

Isopropylbenzoquinone.

La pâte d'indophénol de l'ortho-isopropylphénol et l'indophénol du métapropylphénol de Jacobsen m'ont donné facilement cette quinone



Ce corps se présente sous forme de prismes d'un beau jaune, fusibles à 28°,4.

Une fois liquéfié, il reste facilement en surfusion. Son odeur est désagréable. Il est très volatil et très altérable à la chaleur, à la lumière et à l'air. Peu soluble dans l'eau à froid, très soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool, etc.

Combustion.

	I.	II.
Matière.....	0,227	0,2515
CO ²	0,600	0,663
H ² O.....	0,132	0,149

soit en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	Théorie.
Carbone....	72,12	71,93	72
Hydrogène...	6,44	6,58	6,66

Poids moléculaire.

Benzène.....	62,785
Matière.....	1 ⁶⁷ ,5
Abaissement du point de congélation.....	0,8
Poids moléculaire trouvé.....	145
Poids moléculaire théorique.....	150

L'isopropylbenzoquinone se transforme facilement en une hydroquinone qui se présente sous forme de longues aiguilles transparentes, dures, fusibles à 130°-131°.

Combustion.

Matière.....	0,2005
CO ²	0,523
H ² O.....	0,140

soit en centièmes :

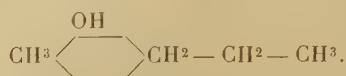
	Trouvé.	Théorie pour C ⁶ H ² .OH.OH.C ³ H ⁷ . (1) (2)
Carbone.....	71,13	71,05
Hydrogène.....	7,76	7,89

CONSTITUTION DU PHÉNOL DE JACOBSEN.

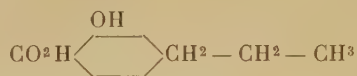
Au moment où Jacobsen s'occupait de ses recherches sur l'action de la potasse en fusion sur les phénols (1), on

(1) Voyez I^{re} Partie de ce Travail.

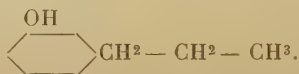
donnait au cymène du camphre, et au carvacrol par conséquent le radical propyle; le carvacrol avait alors la constitution



Il était naturel de conserver ce groupement pour l'acide isooxycuminique, qu'on obtenait avec ce phénol



et pour le phénol que donnait cet acide en perdant CO^2



Ce dernier corps devait être logiquement le méta-propylphénol normal.

Depuis les travaux de Widmann que j'ai signalés, il est nettement établi que le cymène du camphre possède le radical *isopropyle*. Le carvacrol doit par suite posséder le même groupement. J'ai pu, en effet, comme je l'ai montré, préparer avec le cymène normal synthétique, obtenu avec le bromure de propyle normal, un phénol isomère du carvacrol, qui ne diffère de ce dernier corps que par le radical propyle substitué au radical isopropyle. Dès lors, l'acide isooxycuminique de Jacobsen et le phénol obtenu en enlevant CO^2 à cet acide doivent aussi posséder ce radical isopropyle.

Le phénol obtenu par Jacobsen en fondant le carvacrol avec la potasse n'est donc pas, comme on l'enseigne encore aujourd'hui, le métapropylphénol normal, mais le méta-isopropylphénol. Cette constitution est démontrée d'une

manière irréfutable par la préparation de l'isopropylbenzoquinone au moyen de l'indophénol de ce phénol.

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de ce Travail, j'ai donné un certain nombre de détails pratiques pour préparer synthétiquement les phénols. Ces détails sont probablement connus des chimistes industriels, mais je crois qu'on les ignore dans beaucoup de laboratoires où l'on ne s'occupe que de recherches purement scientifiques.

1° J'ai étudié d'abord la préparation des carbures et, d'une façon spéciale, celle du paraéthyltoluène et du paracymène normal. Pour ce dernier carbure, j'ai modifié le procédé habituel et j'ai obtenu un meilleur rendement que celui qu'on avait eu jusqu'ici.

2° L'action de l'acide sulfurique sur le paraéthyltoluène m'a amené à préparer les deux sels monosulfoconjugués barytiques isomériques de ce carbure, qui n'avaient jamais été séparés.

3° J'ai indiqué comment il fallait conduire la préparation des amines aromatiques et la fusion à la potasse des acides sulfoconjugués et des phénols.

4° J'ai préparé et étudié les deux phénols isomériques du paraéthyltoluène qui n'avaient pas encore été isolés.

5° Enfin, j'ai préparé et étudié un nouveau phénol isomérique du carvacrol et du thymol.

Dans la deuxième Partie, j'ai fait connaître :

1° Une méthode générale qui permet de combiner facilement un monophénol ortho ou méta avec le chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline.

Le produit de cette combinaison, que MM. H. Kœchlin et Witt appellent *indophénol*, s'obtient, par ce procédé, très pur et avec un rendement de 60 pour 100 environ.

2° J'ai étudié la constitution des indophénols et j'ai préparé et décrit dix indophénols nouveaux.

Dans le troisième Chapitre : 1° j'ai exposé une nouvelle méthode de préparation des paraquinones au moyen des indophénols. Ces corps ont été obtenus jusqu'ici très difficilement, aussi leur nombre est très restreint. La méthode que j'ai indiquée permet de les préparer avec facilité.

Grâce à cette méthode très générale, j'ai obtenu, avec un rendement presque théorique, non seulement la plupart des paraquinones connues, mais encore quatre nouvelles quinones : l'éthylbenzoquinone, la méthylparaéthylbenzoquinone, l'isopropylbenzoquinone, la paracymoquinone.

2° J'ai exposé aussi un procédé très simple pour passer des quinones aux hydroquinones correspondantes et j'ai donné les caractères les plus importants de quatre nouvelles hydroquinones.

3° Enfin, cette étude m'a conduit à prouver d'une façon irréfutable que le phénol de Jacobsen n'est autre que le méta-isopropylphénol.

En terminant ce travail, je suis heureux de remercier M. Dufet qui a bien voulu faire l'étude cristallographique de mes indophénols, MM. Béhal et Choay qui m'ont fourni de précieuses indications sur la synthèse des phénols par diazotation, et M. Matignon qui m'a initié aux déterminations cryoscopiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 novembre 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 novembre 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Étude de l'absorption de la lumière dans les dissolutions
d'indophénols.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 novembre 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 novembre 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
22796 Quai des Grands-Augustins, 55.
